

PARTIAL TRANSLATION OF JAPANESE UNEXAMINED PATENT  
PUBLICATION (KOKAI) NO. 10-72547

Application No.: 8-344506

Filing Date: December 10, 1996

Publication Date: March 17, 1998

Applicant: Kuraray Co. Ltd.

Priority claimed: December 12, 1995 from Japanese  
Patent Application No. 7-346154 and July 3, 1996 from  
Japanese Patent Application No. 8-191674

[Title of the Invention]

Polyester Resin Composition and Formed Article  
Therefrom

[Scope of Claims for Patent] (Excerpt)

[Claim 1]

A polyester resin composition

(i) mainly comprising a polyester resin (I), an  
olefinic polymer (II) and a polyester copolymer (III),

(ii) wherein the polyester copolymer (III) consists of  
a polyester block (IIIa) derived from a polyester resin,  
and an addition polymer block (IIIb) derived from an  
addition polymer having a functional group reactive with a  
polyester resin,

(iii) wherein [contents of the polyester resin (I)] :  
[total contents of the olefinic polymer (II) and the  
polyester copolymer (III)] is 98:2 to 30:70 (weight ratio),  
and

(iv) wherein [contents of the olefinic polymer (II)] :  
[contents of the polyester copolymer (III)] is 99:1 to  
40:60 (weight ratio).

[Detailed Description of the Invention] (Excerpt)

[0001]

The present invention relates to a polyester resin composition mainly comprising a polyester resin, an olefinic polymer and a polyester copolymer, and a formed article made from the polyester resin composition. The polyester resin composition according to the present invention has an excellent tenacity, toughness and impact resistance, as well as low density. Utilizing such properties, the composition can be used for manufacturing a formed article having a fastening element or a formed article for a fastening member.

[0069]

Examples of "a formed article having a fastening element" or "a formed article for a fastening member" include various industrial fasteners, clips, fastening bands and belts, etc..

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72547

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P A		C 0 8 L 67/02	L P A
23/00	L C T		23/00	L C T
// C 0 8 G 63/91	N L L		C 0 8 G 63/91	N L L

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平8-344506	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成8年(1996)12月10日	(72) 発明者	増田 晴久 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
(31) 優先権主張番号	特願平7-346154	(72) 発明者	奥 貴至 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
(32) 優先日	平7(1995)12月12日	(72) 発明者	柏村 次史 岡山県倉敷市酒津2045番地の1 株式会社クラレ内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 辻 良子
(31) 優先権主張番号	特願平8-191674		
(32) 優先日	平8(1996)7月3日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル系樹脂組成物およびそれからなる成形品

## (57) 【要約】

【課題】 韌性、耐衝撃性に優れ、外部応力を受けても割れ、欠け、ひび、破断等が生じず且つ低比重化されたポリエステル系樹脂組成物及びそれからなる成形品の提供。

【解決手段】 ポリエステル系樹脂(I)、オレフィン系重合体(II)、及びポリエステル系樹脂から誘導されるポリエステルブロック(IIIa)とポリエステル系樹脂と反応し得る官能基を有する付加重合体から誘導される付加重合体ブロック(IIIb)とからなるポリエステル系共重合体(III)から主としてなるポリエステル系樹脂組成物であって、{ポリエステル系樹脂(I)の含有量}:{オレフィン系重合体(II)とポリエステル系共重合体(III)の合計含有量}の重量比=98:2~30:70で、且つ{オレフィン系重合体(II)の含有量}:{ポリエステル系共重合体(III)の含有量}の重量比=99:1~40:60のポリエステル系樹脂組成物及びそれからなる成形品により上記の課題が解決され、特にオレフィン系重合体(II)として重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量(M<sub>n</sub>)の比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が4以下のものを用いると常温及び低温での耐衝撃性が向上

する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (i) ポリエステル系樹脂(I)、オレフィン系重合体(II)およびポリエステル系共重合体(III)から主としてなるポリエステル系樹脂組成物であって;

(ii) ポリエステル系共重合体(III)が、ポリエステル系樹脂から誘導されるポリエステルブロック(IIIa)とポリエステル系樹脂と反応し得る官能基を有する付加重合体から誘導される付加重合体ブロック(IIIb)とからなり;

(iii) |ポリエステル系樹脂(I)の含有量| : |オレフィン系重合体(II)とポリエステル系共重合体(III)の合計含有量|の比が、98:2~30:70(重量比)であり;且つ

(iv) |オレフィン系重合体(II)の含有量| : |ポリエステル系共重合体(III)の含有量|の比が、99:1~40:60(重量比)である;ことを特徴とするポリエステル系樹脂組成物。

【請求項2】 ポリエステル系共重合体(III)を構成する付加重合体ブロック(IIIb)が、

① 芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(a<sub>1</sub>)および水素添加された1,2-結合量が30%未満のポリブタジエンブロック(a<sub>2</sub>)のうちの少なくとも1種からなる重合体ブロック(A)と、水素添加されたポリイソブレンブロック(b<sub>1</sub>)、水素添加された1,2-結合量が30~80%のポリブタジエンブロック(b<sub>2</sub>)および水素添加されたイソブレン/ブタジエン共重合体ブロック(b<sub>3</sub>)からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる重合体ブロック(B)とからなる付加重合系ブロック共重合体(IIIb<sub>1</sub>);および、

② 芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブロック(C)とポリイソブチレンブロック(D)とからなる付加重合系ブロック共重合体(IIIb<sub>2</sub>);のうちの少なくとも1種から誘導される付加重合体ブロックである請求項1のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項3】 オレフィン系重合体(II)の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)と数平均分子量(M<sub>n</sub>)との比(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)が4以下である請求項1または2のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項4】 オレフィン系重合体(II)が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/α-オレフィン共重合体および水素添加された共役ジエン共重合体のうちの少なくとも1種である請求項1~3のいずれか1項のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項5】 ポリエステル系樹脂(I)が、ポリブチレンテレフタレートである請求項1~4のいずれか1項のポリエステル系樹脂組成物。

【請求項6】 請求項1~5のいずれか1項のポリエステル系樹脂組成物からなる成形品。

【請求項7】 結合要素を有する成形品であるか、または結合部材用の成形品である請求項6の成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステル系樹脂、オレフィン系重合体およびポリエステル系共重合体から主としてなるポリエステル系樹脂組成物、並びに該ポリエステル系樹脂組成物からなる成形品に関する。本発明のポリエステル系樹脂組成物は、粘り強さに優れていて靱性があり、耐衝撃性に優れ、且つ低比重であることから、それらの特性を活かして、電気/電子部品、自動車部品、機械部品をはじめとする種々の成形品やその他の広範な用途に極めて有効に使用することができ、特に結合要素を有する成形品や結合部材用の成形品の製造に極めて有効に使用することができる。

## 【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂は、耐熱性、耐溶剤性、電気的性質、成形性などに優れており、それらの特性を活かして、単独またはガラス繊維などの充填材や各種の添加剤などを配合して、電気/電子部品、自動車部品、機械部品などの種々の用途に広く用いられている。しかし、ポリエステル系樹脂、そのうちでもポリブチレンテレフタレート系樹脂では、樹脂自体の粘り強さに欠けていて靱性が小さく、耐衝撃性が低く、しかも比重が大きいという欠点があり、それらの改良が望まれている。

【0003】一方、上記した電気/電子部品、自動車部品、機械部品をはじめとしてその他の多くの用途で用いられる成形品には、例えばスナップフィット、プレスフィット、セルフタッピング、インサートなどのような嵌合や係合などを伴う結合形式による結合要素を有する成形品、または螺合、枢着、締結、その他の結合形式による結合要素を有する成形品、それ自体で結合部材として用いられる成形品が数多くある。前記したような結合要素を有する成形品や結合部材は、薄肉であったり、細い凸部があったり、破損し易い複雑な構造であったりする場合が多く、そのため成形品の製造時、成型型からの離脱時、熱処理やその他の加工時、組み立て時、運搬時、実際の使用時などに応力や衝撃が加わると、割れ、欠け、ひび、破断などのようなトラブルが発生し易い。

【0004】ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂も、上記したような結合要素を有する成形品や結合部材用の成形品の製造に従来から広く用いられているが、靱性が充分ではなく、耐衝撃性が低いために、応力や衝撃が加えられると、割れ、欠け、ひび、破断などが生ずるという問題がしばしば発生しており、特にポリエステル系樹脂成形品に熱履歴が加わると、そのようなトラブルの発生が一層多くなる。

【0005】また、電気／電子部品や自動車部品などでは、製品の軽量化などのために比重の小さいプラスチックの使用が求められる場合が多々あるが、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂は、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン類、ポリスチレンなどに比べて比重が大きく、ポリエステル系樹脂の前記した優れた特性を備えながら且つ比重の小さいポリエステル系樹脂の開発が求められている。ポリエステル系樹脂の低比重化技術としては、従来、ポリプロピレン、ポリエチレン等とのブレンドが知られているが、相容性の悪さに起因する不均一性、相間剥離や接着性の悪さに起因する伸度の低下などの問題があり、十分に満足のゆくものではない。

【0006】ポリエステル系樹脂の耐衝撃性を改善する目的で提案された従来技術としては、ポリエステル系樹脂にゴム成分を混合した重合体組成物が提案されている（特公昭46-5224号公報、特公昭46-5225号公報、特公昭46-4227号公報、特公昭46-32866号公報等）。しかしながら、一般にポリエステル系樹脂と相容性のよい重合体は極めて少なく、ポリエステル系樹脂は通常のゴム成分との相容性も不良であることから、ポリエステル系樹脂にゴム成分を混合した上記した従来の重合体組成物においても、多くの場合、相容性の悪さに起因する不均一性、相間剥離などの問題が生じ、ポリエステル系樹脂の耐衝撃性があまり改善されないのが現状である。しかも、ポリエステル系樹脂にゴムを混合したこれら従来の重合体組成物は、靱性の点でも充分ではなく、上記したような結合要素を有する成形品や結合部材を製造した場合に、応力や衝撃が加わると、割れ、欠け、ひび、破断などを生じ易い。

#### 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ポリエステル系樹脂が本来有する優れた耐熱性、耐溶剤性、電気的性質、成形性、強度などの特性を備えていて、しかも靱性および耐衝撃性が改善されていて、成形品の製造時、成型形からの離脱時、熱処理やその他の加工時、製品の組み立て時、運搬時、実際の使用時などに応力や衝撃が加わっても、割れ、欠け、ひび、破断などのようなトラブルの発生しないポリエステル系樹脂組成物、およびそれからなる成形品を提供することである。さらに、本発明の目的は、比重が小さく、成形品やその他の製品の低比重化を達成することのできるポリエステル系樹脂組成物、およびそれからなる成形品を提供することである。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を行ってきた。その結果、ポリエステル系樹脂、オレフィン系重合体および特定のポリエステル系共重合体の3者を特定の割合で配合すると、ポリエステル系樹脂が本来有する優れた耐熱性、耐

溶剤性、電気的性質、成形性、強度などの特性を良好に保ちながら、靱性および耐衝撃性に優れるポリエステル系樹脂組成物が得られること、しかもそのポリエステル系樹脂組成物は従来よりも低比重化されていることを見出した。さらに本発明者らは、そのポリエステル系樹脂組成物を用いて種々の成形品を製造し、その物性について色々調査を行った。その結果、前記ポリエステル系樹脂組成物から得られる成形品は、ポリエステル系樹脂が本来有する優れた耐熱性、耐溶剤性、電気的性質、成形性、強度などの特性と相俟って、その優れた靱性および耐衝撃性という特性によって、衝撃、引っ張り、押圧、捩り、回転、曲げなどの応力、或いは成形収縮、熱処理による後収縮により発生する応力などが加わっても、割れ、欠け、ひび、破断などが生じないこと、そしてそのような優れた特性が熱履歴を経た後でも良好に保たれていること、そのため結合要素を有する成形品や結合部材用の成形品として特に適していることを見出し、それらの知見に基づいて本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、(i) ポリエステル系樹脂(I)、オレフィン系重合体(II)およびポリエステル系共重合体(III)から主としてなるポリエステル系樹脂組成物であって；

(ii) ポリエステル系共重合体(III)が、ポリエステル系樹脂から誘導されるポリエステルブロック(IIIa)とポリエステル系樹脂と反応し得る官能基を有する付加重合体から誘導される付加重合体ブロック(IIIb)とからなり；

(iii) {ポリエステル系樹脂(I)の含有量}：{オレフィン系重合体(II)とポリエステル系共重合体(III)の合計含有量}の比が、98：2～30：70（重量比）であり；且つ

(iv) {オレフィン系重合体(II)の含有量}：{ポリエステル系共重合体(III)の含有量}の比が、99：1～40：60（重量比）である；ことを特徴とするポリエステル系樹脂組成物である。

【0010】さらに、本発明は、上記したポリエステル系樹脂組成物からなる成形品、特に結合要素を有する成形品または結合部材用の成形品を包含する。

#### 【0011】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。本発明のポリエステル系樹脂組成物では、ポリエステル系樹脂(I)として、熱可塑性のポリエステル系樹脂であればいずれも使用でき、例えばポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンナフタレート系樹脂、ポリブチレンナフタレート系樹脂、ポリ-1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート系樹脂、ポリカプロラクトン系樹脂、p-ヒドロキシ安息香酸系ポリエステル樹脂、ポリアリレート系樹脂などを挙げることができる。

【0012】上記したポリエステル系樹脂のうちでも、

本発明のポリエステル系樹脂組成物およびそれから得られる成形品などの靱性および耐衝撃性が優れたものになるなどの点から、ポリエステル系樹脂(I)としてポリエチレンテレフタレート系樹脂およびポリブチレンテレフタレート系樹脂のうちの少なくとも一方を使用するのが好ましく、特にポリブチレンテレフタレート系樹脂

(以下「PBT系樹脂」ということがある)を用いるのが好ましい。本発明のポリエステル系樹脂組成物において好ましく用いられるPBT系樹脂は、テレフタル酸単位を主体とするジカルボン酸単位および1,4-ブタンジオール単位を主体とするジオール単位から主としてなり、その代表例としてはテレフタル酸単位と1,4-ブタンジオール単位のみからなるポリブチレンテレフタレート(以下「PBT」ということがある)を挙げることができる。

【0013】本発明で用いられるポリエステル系樹脂(I)は、全構造単位に基づいて20モル%以下であれば必要に応じて基本構造を構成するジカルボン酸単位以外の他のジカルボン酸単位、および/または基本構造を構成するジオール単位以外の他のジオール単位を有していてもよい。ポリエステル系樹脂(I)が含み得る他のジカルボン酸単位の例としては、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-スルホイソフタル酸ナトリウムなどの芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸；1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環式ジカルボン酸；およびそれらのエステル形成性誘導体(メチルエステル、エチルエステルなどの低級アルキルエステル等)などから誘導されるジカルボン酸単位を挙げることができる。ポリエステル系樹脂(I)は、上記したジカルボン酸単位の1種のみを有していても、または2種以上を有していてもよい。

【0014】また、ポリエステル系樹脂(I)が含み得る他のジオール単位の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチルプロパンジオール、1,5-ペンタンジオールなどの炭素数2~10の脂肪族ジオール；シクロヘキサンジメタノール、シクロヘキサンジオールなどの脂環式ジオール；ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリ-1,3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどの分子量6000以下のポリアルキレングリコールなどから誘導されるジオール単位を挙げることができる。ポリエステル系樹脂(I)は、上記のジオール単位の1種のみを有していても、または2種以上を有していてもよい。

【0015】更に、ポリエステル系樹脂(I)は全構造

単位に基づいて1モル%以下であれば、例えばグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸などの3官能以上のモノマーから誘導される構造単位を有していてもよい。

【0016】また、限定されるものではないが、本発明で用いるポリエステル系樹脂(I)は、フェノール/テトラクロロエタン(重量比=1/1)混合溶媒中で測定したときに、その極限粘度が0.4~1.5の範囲にあるのが好ましい。

【0017】次に、本発明のポリエステル系樹脂で用いるオレフィン系重合体(II)とは、ポリエステル系樹脂(I)およびポリエステル系共重合体(III)と反応し得る官能基をその分子中に持たないオレフィン系重合体をいう。オレフィン系重合体(II)は、オレフィン系モノマーの単独重合体、2種以上のオレフィン系モノマー同士の共重合体、1種または2種以上のオレフィン系モノマーと他の付加重合系モノマーとの共重合体、水素添加(以下「水添」ということがある)によって分子中にオレフィン重合体構造が形成されている水添共役ジエン重合体や水添共役ジエン共重合体などのいずれであつてもよい。

【0018】本発明で好ましく用いられるオレフィン系重合体(II)の代表例としては、(II-A)オレフィン単独重合体[以下「オレフィン単独重合体(II-A)」ということがある]；(II-B)エチレンと他の $\alpha$ -オレフィンとからなりエチレンを主成分とする共重合体[以下「エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体(II-B)」ということがある]；(II-C)プロピレンと他の $\alpha$ -オレフィンとからなりプロピレンを主成分とする共重合体[以下「プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体(II-C)」ということがある]；(II-D)水添共役ジエン共重合体[以下「水添共役ジエン共重合体(II-D)」ということがある]などを挙げることができ、これらのオレフィン系重合体(II)を用いると、靱性および耐衝撃性に優れたポリエステル系樹脂組成物を得ることができる。

【0019】上記したオレフィン単独重合体(II-A)としては、具体的には低密度、中密度、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1などのオレフィンの単独重合体などを挙げることができ、そのうちでも低密度、中密度、高密度ポリエチレンおよび/またはポリプロピレンが、ポリエステル系樹脂組成物の靱性、耐衝撃性、強度、弾性率などを良好なものにする点から好ましく用いられる。

【0020】また、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体(II-B)としては、エチレンから主としてなりそれと炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン(例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、6-メチル-1-ヘプ

テン、イソオクテン、イソオクタジエン、デカジエンなど)の1種または2種以上との共重合体を挙げることができる。そのうちでも、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセンなどの炭素数1~10のオレフィンの1種または2種以上との共重合体が好ましく用いられる。エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体(II-B)におけるエチレン: $\alpha$ -オレフィンの重量比は、ポリエステル系樹脂組成物の靱性および耐衝撃性を良好なものにする点から、50:50~98:2の範囲であるのが好ましく、60:40~90:10であるのがより好ましい。また、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体(II-B)は、エチレン単位および $\alpha$ -オレフィン単位と共にジエン単位を有していてもよく、そのような共重合体としては、エチレン/プロピレン/ジエン共重合体(E P D M)などを挙げることができる。

【0021】また、プロピレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体(II-C)としては、プロピレン/エチレンブロック共重合体やその他の、プロピレンと、エチレンおよび/または上記で挙げた炭素数4~20、特に4~10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体を挙げることができる。

【0022】また、水添共役ジエン共重合体(II-D)としては、代表的には、

(1) ①スチレンなどの芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロックおよび水素添加された1, 2-結合量が30モル%未満のポリブタジエンブロックから選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックと、②水素添加されたポリイソブレンブロック、水素添加された1, 2-結合量が30~80モル%のポリブタジエンブロックおよび水素添加されたイソブレン/ブタジエン共重合体ブロックから選ばれる少なくとも1種の重合体ブロックからなるブロック共重合体;および

(2) 芳香族ビニル化合物から主としてなる重合体ブロックと水素添加されたポリイソブチレンブロックからなるブロック共重合体;を挙げることができ、これらのブロック共重合体を用いた場合には、ポリエステル系樹脂組成物の靱性および耐衝撃性が良好なものとなる。

【0023】そして、上記(1)のブロック共重合体の具体例としては、ポリスチレン/ポリイソブレン/ポリスチレンからなるブロック共重合体の水添物;ポリスチレン/イソブレン・ブタジエン共重合体/ポリスチレンからなるブロック共重合体の水添物;ポリスチレン/ポリブタジエン/ポリスチレンからなるブロック共重合体の水添物を挙げることができる。

【0024】本発明のポリエステル系樹脂組成物では、オレフィン系重合体(II)として、上記したオレフィン系重合体のうちの1種類のみを使用しても、または2種以上を併用してもよい。また、本発明の目的の妨げにならない範囲で、上記したオレフィン系重合体と共に他の合成樹脂やゴムを少量使用してもよい。

【0025】本発明のポリエステル系樹脂組成物は、上記したオレフィン系重合体(II)の少なくとも1種を含有していることによって、その靱性および耐衝撃性が良好なものとなる。そしてその場合に、オレフィン系重合体(II)として、特にその重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )が4以下のもの、より好ましくは3.5以下のものを用いると、常温での靱性および耐衝撃性、並びに低温領域での靱性および耐衝撃性の両方において優れるポリエステル系樹脂組成物を得ることができるので、特に好ましい。なお、本明細書でいう重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )は、分子量が既知のポリスチレンを標準物質とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により求めたものであり、その詳細については下記の実施例の項に記載するとおりである。

【0026】本発明において好ましく用いられる重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )が4以下であるオレフィン系重合体(II)の製造法は何ら制限されず、該比( $M_w/M_n$ )が4以下の市販のオレフィン系重合体をそのまま用いても、または重合により製造して用いてもよい。何ら限定されるものではないが、比( $M_w/M_n$ )が4以下であるオレフィン系重合体(II)は、例えば、重合触媒としてメタロセン触媒(カミンスキー触媒またはシングルサイト触媒と称されることもある)を使用して、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法などによって、通常0~250℃の温度で、常圧~1000気圧(100MPa)の圧力下に単量体を重合させることにより得ることができる。メタロセン触媒としては、例えば、4価の遷移金属を含有するメタロセン化合物とメチルアルミノキサンおよび/または非配位性のホウ素系化合物との併用物が用いられる。その使用割合は、一般にメタロセン化合物1モルに対して、メチルアルミノキサンおよび/または非配位性のホウ素系化合物2~1,000,000モル、好ましくは50~5,000モルである。

【0027】上記のメタロセン化合物としては、例えば、シクロペンタジエニルチタニウムトリシ(ジメチルアミド)、メチルシクロペンタジエニルチタニウムトリシ(ジメチルアミド)、ビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド、ジメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル- $\epsilon$ -ブチルアミドジルコニウムジクロリド、ジメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル- $\epsilon$ -ブチルアミドハフニウムジクロリド、ジメチルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル-p-n-ブチルフェニルアミドジルコニウムクロリド、メチルフェニルシリルテトラメチルシクロペンタジエニル- $\epsilon$ -ブチルアミドハフニウムジクロリド、( $\epsilon$ -ブチルアミド)(テトラメチルシクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイルチタンジクロリド、インデニルチタニウ



ムトリス (ジメチルアミド)、インデニルチタニウムトリス (ジエチルアミド)、インデニルチタニウムビス (ジ-n-ブチルアミド) (ジ-n-プロピルアミド) などを使用することができる。

【0028】本発明で用いるオレフィン系重合体 (II) のメルトインデックス (以下これを「MI」ということがある) は、得られるポリエステル系樹脂組成物の靱性および耐衝撃性を良好なものにする点から、0.1~50 g/10分の範囲内であるのが好ましく、0.1~30 g/10分の範囲内であるのがより好ましく、0.1~15 g/10分の範囲内であるのがさらに好ましい。なお、本明細書でいうオレフィン系重合体 (II) のMIは、JIS K7210に準じて、190℃、2.16 kg荷重の条件下に測定したときの値をいう。

【0029】また、オレフィン系重合体 (II) の弾性率は、得られるポリエステル系樹脂組成物の耐衝撃性を良好なものにする点から、 $1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 以下であるのが好ましく、 $5 \times 10^8 \text{ dyn/cm}^2$ 以下であるのがより好ましい。なお、本明細書でいうオレフィン系重合体 (II) の弾性率は、株式会社レオロジ製動的粘弾性測定装置DVE-V4 (FTレオスペクトラー) を使用して、オレフィン系重合体 (II) の試料 (厚さ1 mm、長さ30 mm、幅5 mmのフィルム) を用いて23℃で動的に測定して得られる貯蔵弾性率をいう。

【0030】さらに、本発明で用いるオレフィン系重合体 (II) の比重は、得られるポリエステル系樹脂組成物の低密度化が達成できる点から、0.86~0.92の範囲内であるのが好ましく、0.86~0.90の範囲内であるのがより好ましい。

【0031】そして、本発明で用いるポリエステル系共重合体 (III) は、ポリエステル系樹脂から誘導されるポリエステルブロック (IIIa) とポリエステル系樹脂と反応し得る官能基を有する付加重合体から誘導される付加重合体ブロック (IIIb) とからなっている共重合体であり、ポリエステル系共重合体 (III) では、上記のポリエステルブロック (IIIa) と付加重合体ブロック (IIIb) とは、エステル結合、アミド結合、エーテル結合などの化学結合によって結合されている。ポリエステル系共重合体 (III) は、ポリエステルブロック (IIIa) と付加重合体ブロック (IIIb) とがブロック状に結合しているブロック共重合体であっても、ポリエステルブロック (IIIa) と付加重合体ブロック (IIIb) とがグラフト状に結合したグラフト共重合体であっても、またはブロック状の結合形態とグラフト状の結合形態の両方が存在する共重合体であってもよい。

【0032】ポリエステル系共重合体 (III) が、ポリエステルブロック (IIIa) と付加重合体ブロック (IIIb) とがブロック状に結合しているブロック共重合体である場合は、例えば、1個のポリエステルブロック (IIIa) と1個の付加重合体ブロック (IIIb) が結合して

いるジブロック共重合体、1個のポリエステルブロック (IIIa) を挟んでその両側にそれぞれ1個の付加重合体ブロック (IIIb) が結合しているトリブロック共重合体、1個の付加重合体ブロック (IIIb) を挟んでその両側にそれぞれ1個のポリエステルブロック (IIIa) が結合しているトリブロック共重合体、ポリエステルブロック (IIIa) と付加重合体ブロック (IIIb) が交互に合計で4個またはそれ以上の個数で結合しているポリブロック共重合体などを挙げることができる。

【0033】また、ポリエステル系共重合体 (III) が、ポリエステルブロック (IIIa) と付加重合体ブロック (IIIb) とがグラフト状に結合したグラフト共重合体である場合は、例えば、ポリエステルブロック (IIIa) を主鎖としてそれに付加重合体ブロック (IIIb) が側鎖として1個または2個以上結合しているグラフト共重合体、付加重合体ブロック (IIIb) を主鎖としてそれにポリエステルブロック (IIIa) が側鎖として1個または2個以上結合しているグラフト共重合体などを挙げることができる。

【0034】そして上記したうちでも、ポリエステル系樹脂組成物の靱性および耐衝撃性がより良好なものとなる点から、ポリエステル系共重合体 (III) が、1個のポリエステルブロック (IIIa) と1個の付加重合体ブロック (IIIb) がブロック状に結合しているジブロック共重合体であるのが好ましい。

【0035】ポリエステル系共重合体 (III) の一部を構成しているポリエステルブロック (IIIa) は、ポリエステル系樹脂 (I) に関して上記で挙げたのと同様の種々のポリエステル系樹脂から形成することができるが、特にポリエステル系共重合体 (III) におけるポリエステルブロック (IIIa) がポリエステル系樹脂 (I) と同じポリエステル系樹脂から形成されているのが、靱性、耐衝撃性などにより優れるポリエステル系樹脂組成物が得られる点から好ましい。また、ポリエステル系共重合体 (III) の一部を構成しているポリエステルブロック (IIIa) は、ポリエステル系樹脂組成物の靱性および耐衝撃性がより良好なものとなる点から、その数平均分子量が200~150000であるのが好ましく、200~50000であるのがより好ましい。

【0036】また、ポリエステル系共重合体 (III) の別の一部を構成する付加重合体ブロック (IIIb) は、付加重合体からなるブロックであればいずれでもよく、その重合形態などは特に制限されない。付加重合体ブロック (IIIb) は、単一の付加重合性モノマーからなる付加重合体、複数の付加重合性モノマーからなるランダム共重合体、複数の重合性モノマーからなるブロック共重合体などのいずれの付加重合体から形成されていてもよい。そのうちでも、ポリエステル系共重合体 (III) における付加重合体ブロック (IIIb) は、

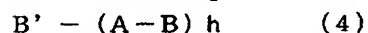
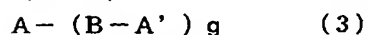
① 芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブ



ブロック (a<sub>1</sub>) [以下これを「重合体ブロック (a<sub>1</sub>)」  
とすることがある] および水素添加された1, 2-結合  
量が30%未満のポリブタジエンブロック (a<sub>2</sub>) [以  
下これを「水添ポリブタジエンブロック (a<sub>2</sub>)」とい  
うことがある] のうちの少なくとも1種からなる重合体  
ブロック (A) と、水素添加されたポリイソプレンブ  
ロック (b<sub>1</sub>) [以下これを「水添ポリイソプレンブ  
ロック (b<sub>1</sub>)」とすることがある]、水素添加された1,  
2-結合量が30~80%のポリブタジエンブロック  
(b<sub>2</sub>) [以下これを「水添ポリブタジエンブロック  
(b<sub>2</sub>)」とすることがある] および水素添加されたイ  
ソプレン/ブタジエン共重合体ブロック (b<sub>3</sub>) [以下  
これを「水添イソプレン/ブタジエンブタジエン  
(b<sub>3</sub>)」とすることがある] からなる群から選ばれる  
少なくとも1種からなる重合体ブロック (B) とからな  
る付加重合系ブロック共重合体 (III b<sub>1</sub>) ; および、  
② 芳香族ビニル化合物単位から主としてなる重合体ブ  
ロック (C) [以下これを「芳香族ビニル重合体ブロック  
(C)」とすることがある] とポリイソブチレンブロッ  
ク (D) とからなる付加重合系ブロック共重合体 (III b  
2) ; のうちの少なくとも1種から誘導される付加重合  
体ブロックであることが好ましい。

【0037】そして、重合体ブロック (A) と重合体ブ  
ロック (B) とからなる付加重合体ブロック (III b<sub>1</sub>)  
のブロック構造の例としては、下記の一般式 (1) ~  
(4) で表されるものを挙げることができる。

【0038】



[上記式中、AおよびA'はそれぞれ重合体ブロック  
(A) を示し、BおよびB'はそれぞれ重合体ブロック  
(B) を示し、e、f、gおよびhはそれぞれ独立して  
1以上の整数を示す。]

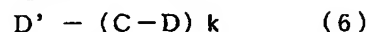
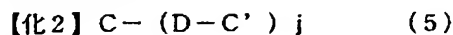
【0039】上記の一般式 (1) ~ (4) で表される付  
加重合体ブロック (III b<sub>1</sub>) における反復数 e、f、g  
および h はそれぞれ任意に決めることができるが、通  
常、1~5の範囲内の整数であるのが好ましい。

【0040】そして、付加重合体ブロック (III b<sub>1</sub>)  
は、上記した一般式 (1) ~ (4) で表される付加重合  
体ブロック (III b<sub>1</sub>) のうちでも、上記の一般式 (1)  
において e = 1 である式：A-B で表される付加重合系  
ブロックまたは上記の一般式 (3) において g = 1 であ  
る式：A-B-A' で表される付加重合系トリブロック  
であるのがより好ましい。

【0041】また、付加重合体ブロック (III b) を構  
成し得る、芳香族ビニル重合体ブロック (C) とポリイ  
ソブチレンブロック (D) とからなる付加重合体ブロッ  
ク (III b<sub>2</sub>) のブロック構造の例としては、下記の一般

式 (5) または (6) で表されるものを挙げることがで  
きる。

【0042】



[上記式中、CおよびC'はそれぞれ芳香族ビニル重合  
体ブロック (C) を示し、DおよびD'はそれぞれポリ  
イソブチレンブロック (D) を示し、jおよびkはそれ  
ぞれ独立して1以上の整数を示す]。

【0043】上記の一般式 (5) または (6) で表され  
る付加重合体ブロック (III b<sub>2</sub>) における j および k は  
それぞれ任意に決めることができるが、通常、1~5の  
範囲内の整数であるのが好ましい。そして、上記した一  
般式 (5) または (6) で表される付加重合体ブロック  
(III b<sub>2</sub>) のうちでも、上記の一般式 (5) において j  
= 1 である式：C-D-C' で表される付加重合系トリ  
ブロックまたは上記の一般式 (6) において k = 1 である  
式：D'-C-D で表される付加重合系トリブロックで  
あるのがより好ましい。

【0044】付加重合体ブロック (III b<sub>1</sub>) を構成する  
ことのある重合体ブロック (a<sub>1</sub>)、および付加重合体  
ブロック (III b<sub>2</sub>) を構成することのある芳香族ビニル  
重合体ブロック (C) においては、それらの重合体ブロ  
ックにおける芳香族ビニル単位を形成する芳香族ビニル  
化合物として、スチレン、α-メチルスチレン、o-メ  
チルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレ  
ン、2, 4-ジメチルスチレン、ビニルナフタレン、ビ  
ニリアントラセンなどを挙げることができ、そのうちで  
も、ポリエステル系樹脂組成物の靱性および耐衝撃性が  
より良好になる点からスチレン、α-メチルスチレンが  
好ましく、スチレンが特に好ましい。重合体ブロック  
(a<sub>1</sub>) および芳香族ビニル重合体ブロック (C) は、  
1種の芳香族ビニル化合物単位から構成されていても、  
または2種以上の芳香族ビニル化合物単位から構成され  
ていてもよい。

【0045】また、付加重合体ブロック (III b<sub>2</sub>) にお  
ける重合体ブロック (A) の構成ブロックとなり得る水  
添ポリブタジエンブロック (a<sub>2</sub>) は、そのポリブタジ  
エンブロックにおける1, 2-結合量が30%未満であ  
るのが好ましく、25%以下であるのがより好ましい。  
それと共に、水添ポリブタジエンブロック (a<sub>2</sub>) は不  
飽和結合の一部または全部、好ましくは90%以上が水  
素添加によって飽和結合にされているポリブタジエンブ  
ロックであるのが好ましい。また、水添ポリブタジエン  
ブロック (a<sub>2</sub>) を構成するポリブタジエンでは、水素  
添加前では、好ましくはその30モル%未満、より好ま  
しくは25モル%以下がビニルエチレン基 [-CH (C  
H=CH<sub>2</sub>) -CH<sub>2</sub>-; 1, 2-結合のブタジエン単  
位] であり、残りが2-ブテン-1, 4-ジイル基 (-  
CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-; 1, 4-結合のブタジエ

ン単位)である。

【0046】そして、付加重合体ブロック (IIIb<sub>1</sub>) における重合体ブロック (B) の構成ブロックとなり得る水添ポリイソブレンブロック (b<sub>1</sub>) は、イソブレンに由来するモノマー単位から主としてなるポリイソブレンの不飽和結合の一部または全部が水素添加されて飽和結合になっている重合体ブロックであるのが好ましい。水添ポリイソブレンブロック (b<sub>1</sub>) では、その水素添加前には、イソブレンに由来する単位は、2-メチル-2-ブテン-1, 4-ジイル基  $[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-; 1, 4-結合のイソブレン単位]$ 、イソプロペニルエチレン基  $[-CH-CH(CH_3)=CH_2]-CH_2-$ ; 3, 4-結合のイソブレン単位] および 1-メチル-1-ビニルエチレン基  $[-C(CH_3)(CH=CH_2)-CH_2-; 1, 2-結合のイソブレン単位]$  からなる群より選ばれる少なくとも1種からなっているのが好ましい。

【0047】付加重合体ブロック (IIIb<sub>1</sub>) における重合体ブロック (B) の構成ブロックとなり得る水添ポリブタジエンブロック (b<sub>2</sub>) は、そのポリブタジエンブロックにおける 1, 2-結合量が好ましくは 30~80%、より好ましくは 35~60% であり、しかも不飽和結合の一部または全部が水素添加によって飽和結合になっているポリブタジエンブロックであるのが好ましい。水添ポリブタジエンブロック (b<sub>2</sub>) を構成するポリブタジエンでは、水素添加前には好ましくはその 30~80モル%、より好ましくは 35~60モル%がビニルエチレン基  $[-CH(CH=CH_2)-CH_2-; 1, 2-結合のブタジエン単位]$  であり、好ましくは 70~20モル%、より好ましくは 65~40モル%が 2-ブテン-1, 4-ジイル基  $(-CH_2-CH=CH-CH_2-; 1, 4-結合ブタジエン単位)$  である。

【0048】また、付加重合体ブロック (IIIb<sub>1</sub>) における重合体ブロック (B) の構成ブロックとなり得る水添イソブレン/ブタジエン共重合体ブロック (b<sub>3</sub>) は、イソブレンに由来する単位およびブタジエンに由来する単位から主としてなっているイソブレン/ブタジエン共重合体であって、且つその不飽和結合の一部または全部が水素添加によって飽和結合になっている共重合体ブロックである。水添イソブレン/ブタジエン共重合体ブロック (b<sub>3</sub>) においては、その水素添加前には、イソブレンに由来する単位は、2-メチル-2-ブテン-1, 4-ジイル基、イソプロペニルエチレン基および 1-メチル-1-ビニルエチレン基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基であり、またブタジエンに由来する単位はビニルエチレン基および/または 2-ブテン-1, 4-ジイル基であるのが好ましい。そして、水素添加前におけるイソブレン/ブタジエン共重合体ブロックにおけるそれらの基の割合は特に制限されない。また、水添イソブレン/ブタジエン共重合体ブロック (b<sub>3</sub>)

において、ブタジエンに由来する単位とイソブレンに由来する単位とは、ランダム状、ブロック状、テーパーブロック状のいずれの配置形態になっていてもよい。

【0049】そして、付加重合体ブロック (IIIb<sub>1</sub>) の構成ブロックとなり得る水添ポリブタジエンブロック (a<sub>2</sub>)、水添ポリイソブレンブロック (b<sub>1</sub>)、水添ポリブタジエンブロック (b<sub>2</sub>) および水添イソブレン/ブタジエン共重合体ブロック (b<sub>3</sub>) では、上記したように、その炭素-炭素二重結合の一部が水素添加されていても、または全部が完全に水素添加されていてもよいが、付加重合体ブロック (IIIb<sub>1</sub>) において、ブタジエン単位および/またはイソブレン単位における炭素-炭素間二重結合の 50モル%以上、特に 80モル%以上が水素添加されていること (すなわち不飽和度が 50モル%以下、特に 20モル%以下になっていること) が、ポリエステル系共重合体 (III) の耐熱劣化性および耐候性が良好となり、それを用いて得られるポリエステル系樹脂組成物における粘着性の発現を防止することができる点で好ましい。

【0050】また、付加重合体ブロック (IIIb<sub>2</sub>) におけるポリイソブチレンブロック (D) は、イソブチレン単位  $[-C(CH_3)_2-CH_2-]$  から主としてなる重合体ブロックである。

【0051】付加重合体ブロック (IIIb<sub>1</sub>) における [重合体ブロック (A) の合計含有量] : [重合体ブロック (B) の合計含有量]、および付加重合体ブロック (IIIb<sub>2</sub>) における [芳香族ビニル重合体ブロック (C) の合計含有量] : [ポリイソブチレンブロック (D) の合計含有量] が、それぞれ 1 : 9~9 : 1 (重量比) の範囲であるのが、ポリエステル系樹脂組成物の耐熱性を高く保つと共に靱性および耐衝撃性を良好なものとする点から好ましく、それぞれが 2 : 8~7 : 3 (重量比) であるのがより好ましい。

【0052】また、付加重合体ブロック (IIIb<sub>1</sub>) における重合体ブロック (A) および付加重合体ブロック (IIIb<sub>2</sub>) における芳香族ビニル重合体ブロック (C) は、それぞれその数平均分子量が 2500~50000 の範囲にあるのが好ましい。また、付加重合体ブロック (IIIb<sub>1</sub>) における重合体ブロック (B) および付加重合体ブロック (IIIb<sub>2</sub>) におけるポリイソブチレンブロック (D) の数平均分子量はそれぞれ 10000~100000 の範囲にあるのが好ましい。そして、付加重合体ブロック (IIIb<sub>1</sub>) および付加重合体ブロック (IIIb<sub>2</sub>) の数平均分子量は、それぞれ 12500~150000 の範囲にあるのが好ましい。そして、本発明のポリエステル系樹脂組成物では、1種類または2種類以上の付加重合体ブロック (IIIb<sub>1</sub>) を使用しても、また1種類または2種類以上の付加重合体ブロック (IIIb<sub>2</sub>) を使用してもよい。

【0053】そして、本発明のポリエステル系樹脂組成

物で用いる、ポリエステルブロック (IIIa) と付加重合体ブロック (IIIb) とからなるポリエステル系共重合体 (III) は、その数平均分子量が 12700~300000 の範囲であるのが好ましく、15000~200000 の範囲であるのがより好ましい。

【0054】本発明のポリエステル系樹脂組成物で用いるポリエステル系共重合体 (III) の製造法は特に制限されず、例えば、ポリエステル系樹脂、およびポリエステル系樹脂と反応し得る官能基を分子中に有する付加重合体とを溶融条件下で混練し、続いて固相重合し、その結果得られるポリエステル系反応生成物からポリエステル系共重合体 (III) を抽出・回収することによって得ることができる。

【0055】その際に、ポリエステル系樹脂と付加重合体との溶融混練は、単軸押出機、2軸押出機、ニーダー、パンバリーミキサーなどの溶融混練装置を用いて行うことができる。溶融混練の条件は、使用するポリエステル系樹脂や付加重合体の種類、装置の種類などに応じて適宜選択することができるが、通常、180~300℃の温度で3~15分間程度行うとよい。また、溶融混練後の固相重合は、ポリエステル系樹脂と付加重合体との溶融混練により得られた樹脂を固化し、粒状化した後、それを適当な固相重合反応装置に移し、予備処理として120~180℃の温度下で乾燥や結晶化などを行い、ついで固相重合させることにより行うことができる。固相重合反応は、通常、樹脂の温度をポリエステル系樹脂の融点よりも5~60℃程度低い温度に保ちながら、不活性気流下または真空中で行うとよい。固相重合はバッチ方式または連続方式のいずれで行ってもよく、固相重合反応装置における滞留時間や処理温度などを適宜調節することによって、所望の重合度および反応率とすることができる。

【0056】上記において、固相重合により得られるポリエステル系反応生成物からのポリエステル系共重合体 (III) の抽出・回収は、例えば、ポリエステル系反応生成物をヘキサフルオロイソプロパノール/クロロホルム混合溶媒に溶解させ、その溶液をテトラヒドロフラン中に注入して沈殿させ、沈殿物を回収してクロロホルムに溶解させ、そのクロロホルム溶液から不溶物を濾過などにより除去した後、そのクロロホルム溶液を濃縮、乾固してポリエステル系共重合体 (III) を固形分として回収する方法により行うことができる。

【0057】また、上記した固相重合により得られるポリエステル系反応生成物は、ポリエステル系共重合体 (III)、ポリエステル系樹脂および付加重合体から主としてなっているので、該ポリエステル系反応生成物に含まれるポリエステル系共重合体 (III) の含有量を算出することにより、ポリエステル系樹脂組成物におけるポリエステル系共重合体 (III) の含有割合が本発明の範囲内になるように調整しながら、ポリエステル系

反応生成物からポリエステル系共重合体 (III) を抽出・回収せずに、ポリエステル系共重合体 (III) を含む該ポリエステル系反応生成物をそのまま本発明のポリエステル系樹脂組成物の調製に使用してもよい。

【0058】また、ポリエステル系共重合体 (III) を含む上記したポリエステル系反応生成物〔すなわち、ポリエステル系共重合体 (III)、ポリエステル系樹脂および付加重合体から主としてなるポリエステル系反応生成物〕は、上記した溶融混練による方法以外にも、例えば、ポリエステル系樹脂と反応し得る官能基を分子中に有する付加重合体の存在下で、ポリエステル系樹脂の重縮合反応を行うことによっても製造することができる。そしてこの場合にも、反応により得られるポリエステル系反応生成物から上記と同様にしてポリエステル系共重合体 (III) を抽出・回収してそれをポリエステル系樹脂組成物の調製に用いることができ、またはポリエステル系共重合体 (III) を抽出・回収せずに、反応により得られるポリエステル系反応生成物をそのままポリエステル系樹脂組成物の調製に用いてもよい。

【0059】ポリエステル系共重合体 (III) [ポリエステル系共重合体 (III) を含む反応生成物] の製造に用いる、ポリエステル系樹脂と反応し得る官能基を有する付加重合体としては、上記した付加重合体ブロック (IIIb) に官能基がついた構造を有する付加重合体が好ましく用いられる。その場合の官能基としては、ポリエステル系樹脂と反応し得る官能基であれば特に制限はなく、例えば、水酸基、カルボキシ基、エステル基、アミド基、アミノ基、エポキシ基、チオール基、チオエステル基、2-オキサゾリン基などの環状イミノエーテル基、無水コハク酸-2-イル基、無水コハク酸-2,3-ジイル基などの酸無水物構造を有する基などを挙げることができる。これらの官能基を有する付加重合体は、例えば、官能基を持たないモノマーと官能基を有するモノマーとの共重合、活性末端を有する付加重合体への官能基を有するモノマーの付加反応、官能基を有するモノマーと付加重合体とのラジカル反応などにより製造することができる。

【0060】ポリエステル系樹脂と反応し得る官能基を有する付加重合体においては、その官能基は、付加重合体の分子主鎖や分子側鎖の途中または分子末端のいずれに位置していてもよいが、ポリエステル系共重合体 (III) の好ましいブロック形態である、1個のポリエステルブロック (IIIa) と1個の付加重合体ブロック (IIIb) とが鎖状に結合したジブロック形態のポリエステル系共重合体 (III) を形成するためには、付加重合体の末端に官能基を有しているのが好ましい。また、付加重合体における官能基の含有量は、平均して1分子当たり0.5個以上であることが好ましく、0.7個以上であるのがより好ましい。

【0061】そして、本発明のポリエステル系樹脂組成

**10**

20

30

40

50

【0069】本発明における「結合要素を有する成形品」、および「結合部材用の成形品」の種類、形状、構造、サイズなどは特に制限されず、その用途などに応じ

て決めることができる。何ら限定されるものではないが、本発明の範囲に包含される、「結合要素を有する成形品」、および「結合部材用の成形品」の具体例としては、例えばスナップフィット、プレスフィット、セルフタッピング、インサートなどにおけるような、嵌合形式、係合形式、螺合（螺着）、枢着および／または締結などのような結合形式によって結合される、各種の工業用ファスナー、クリップ、結束バンドやベルト、カブラー、管継ぎ手、管継ぎ手以外の継ぎ手、軸受け、歯車、各種栓体、着脱可能な結合要素を有する各種容器（例えば蓋体とその外周部で本体に着脱可能に嵌合結合される各種容器）、嵌合や係合などによって連結される連結管、連結板、連結ブロック、組み立て式成形品、インサート用部品などを挙げることができる。

#### 【0070】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれにより限定されない。以下の実施例および比較例において、ポリエステル系樹脂組成物またはPBTの比重の測定、オレフィン系重合体の重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）の測定、試験片の作製、並びに耐衝撃性試験、引張降伏強度、曲げ弾性率および引張降伏伸びの測定は次のようにして行った。

【0071】ポリエステル系樹脂組成物またはPBTの比重の測定：実施例または比較例で得られたポリエステル系樹脂組成物またはPBTのペレットを用いて、JIS K7112に準じ、ヘキサノ-四塩化炭素系密度勾配管により比重の測定を行った。

【0072】オレフィン系重合体の比（ $M_w/M_n$ ）の測定：分子量が既知のポリスチレンを標準物質とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）[GPC用装置：WATERS社製「150C」、カラム：「Shodex AT-807/S」と「Shodex AT-80MIS」（昭和電工社製）、カラム温度：140℃、試料濃度：0.1重量%、溶媒：o-ジクロロベンゼン]により測定した。

【0073】試験片の作製：実施例または比較例で得られたポリエステル系樹脂組成物のペレットまたはPBTのペレットを成形材料として用いて、日精樹脂工業株式会社製の80トン射出成形機を使用して、シリンダー温度255℃および金型温度40℃の条件下で、耐衝撃性試験用の試験片（寸法：長さ×厚さ×幅＝64mm×12.7mm×3.2mm）、曲げ弾性率測定用の試験片（寸法：長さ×厚さ×幅＝128mm×6.2mm×12.7mm）、引張降伏強度および引張降伏伸びの測定用のダンベル形試験片（JIS 1号形、厚み3.2mm）をそれぞれ作製した。

【0074】耐衝撃性試験：上記で作製した試験片を用いて、JIS K7110に準じて、アイゾット衝撃試験器（株式会社東洋精機製作所製）を使用して、23℃

および-20℃でノッチ付アイゾット衝撃値を測定した。

【0075】引張降伏強度および引張降伏伸びの測定：上記で作製した試験片を用いて、JIS K7113に準じて、オートグラフ（株式会社島津製作所製）を使用して引張降伏強度および引張降伏伸びを測定した。

【0076】曲げ弾性率の測定：上記で作製した試験片を用いて、JIS K7203に準じて、オートグラフ（株式会社島津製作所製）を使用して曲げ弾性率を測定した。

【0077】また、以下の実施例および／または比較例では、ポリエステル系樹脂（I）、オレフィン系重合体（II）および／またはポリエステル系共重合体（III）として下記のものを使用した。

【0078】[ポリエステル系樹脂（I）]

○PBT：株式会社クラレ製PBT「S1000」（極限粘度 $[\eta]=1.15$ ）

【0079】[オレフィン系重合体（II）]

①オレフィン系重合体（II-1）：ポリプロピレン[宇部興産株式会社製「J115G」； $M_w/M_n=5.1$ ； $MI=15g/10分(200℃, 5kg荷重)$ ]

②オレフィン系重合体（II-2）：エチレン/プロピレンゴム[住友化学工業株式会社製「エスブレンV0115」； $M_w/M_n=4.9$ ； $MI=4.5g/10分(190℃, 2.16kg荷重)$ ]

③オレフィン系重合体（II-3）：エチレン/ブテン-1ゴム[住友化学工業株式会社製「エスブレンN0416」； $M_w/M_n=5.1$ ； $MI=7.0g/10分(190℃, 2.16kg荷重)$ ]

④オレフィン系重合体（II-4）：エチレン/オクテン-1共重合体[ダウ・ケミカル日本株式会社製「EG8200」； $M_w/M_n=3.7$ ； $MI=5g/10分(190℃, 2.16kg荷重)$ ]

⑤オレフィン系重合体（II-5）：水添SBIS[ポリスチレンブロック（数平均分子量6000）/1,3-ブタジエンとイソブレンの水添共重合体ブロック（数平均分子量28000）/ポリスチレンブロック（数平均分子量6000）からなる、ポリエステル系樹脂と反応し得る官能基を持たないトリブロック共重合体（数平均分子量40000）]

（このトリブロック共重合体における水酸基含有量＝0個/分子；水添前のスチレン含量＝30重量%；水添前の1,3-ブタジエンとイソブレンの共重合体ブロックにおいて、1,3-ブタジエンとイソブレンのモル比＝1/1、1,3-ブタジエン単位での1,4-結合量＝95%、3,4-結合量＝5%；1,3-ブタジエンおよびイソブレンの不飽和度＝5%）； $M_w/M_n=1.11$ ]

【0080】[ポリエステル系共重合体（III）]

○PBT/水添SBIS：PBT（株式会社クラレ製



「S1000F」；極限粘度 $[\eta] = 0.85$ ）と、一方のポリスチレンブロックの末端に水酸基を有する以外は上記の水添SBISと全く同じである、水酸基末端ポリスチレンブロック／1，3-ブタジエン・イソプレン水添共重合体ブロック／ポリスチレンブロックよりなるトリブロック共重合体（以下「水添SBIS-OH」ということがある）を、1：1のモル比で反応させて得られるジブロック共重合体

【0081】《参考例1》[PBT／水添SBISの製造]

(1) 予備乾燥したPBT（株式会社クラレ製「S1000F」）50重量部および上記した水添SBIS-OHの50重量部を予備混合した後、二軸押出機（株式会社日本製鋼所製「TEX44C」）に供給して250℃で熔融混練して押し出した後、冷却、切断してペレットを製造した。このペレットをガス導入口、排気口、真空連結器などを有する固相重合装置に移して、窒素ガスの導入下に120℃で約4時間処理して乾燥および結晶化を行った。その後、固相重合装置の内圧を約0.2mmHgまで減圧すると共に200℃まで昇温して固相重合反応を開始した。約12時間の固相重合反応の後に、窒素ガスを供給して系を常圧に戻した。固相重合により得られた反応生成物を、ヘキサフルオロイソプロパノール／クロロホルム（1／1容）の混合溶媒に溶解させ、その溶液をテトラヒドロフラン中に注入して沈殿を生成させ、その沈殿物を回収した。それにより得られた沈殿物を、クロロホルム中で加熱還流した後、濾別し、クロロホルム溶液を濃縮、乾固することによって、PBT／水添SBISのブロック共重合体を単離した。

【0082】(2) 上記(1)で単離したPBT／水添SBISの<sup>1</sup>H-NMR測定を行ったところ、PBTの化学構造に由来するピーク（8.1、4.1、2.2ppmのピーク）と、水添SBIS-OHの化学構造に由来するピーク（7.0、6.6、0.7～2.0ppm）との両方を示し、かつ使用した水添SBIS-OHにおいて認められた分子末端の水酸基に隣接するメチレンプロトンのピークの化学シフトが移動していた。さらに、GPC測定を行ったところ、該沈殿物は単一の分子量を示し、かつその数平均分子量が、原料として用いたPBTの数平均分子量および水添SBIS-OHの数平均分子量の合計にほぼ等しいものであった。したがって、それらの結果から、上記操作によって得られたものは、1個のPBTのブロックと1個の水添SBISのブロックとからなるジブロック共重合体、すなわちPBT／水添SBISであると同定された。

【0083】《実施例1～9》

(1) 上記したポリエステル系樹脂（I）（PBT）、下記の表1に示すオレフィン系重合体（II）およびポリエステル系共重合体（III）（参考例1で製造したPBT／水添SBIS）を下記の表1に示す割合で予

備混合した後、二軸押出機（株式会社日本製鋼所製「TEX44C」）に供給してシリンダー温度250℃の条件下に熔融混練して押し出し、冷却、切断してペレットを製造した。

(2) 上記(1)で得られたペレットの比重を上記した方法で測定したところ、下記の表1に示すとおりであった。

(3) また、上記(1)で得られたペレットを用いて上記した方法で試験片を作製し、その室温（23℃）における耐衝撃性、引張降伏強度、曲げ弾性率および引張降伏伸びを上記した方法で測定したところ下記の表1に示すとおりであった。

【0084】《実施例10～17》

(1) 上記したポリエステル系樹脂（I）（PBT）、下記の表2に示すオレフィン系重合体（II）およびポリエステル系共重合体（III）（参考例1で製造したPBT／水添SBIS）を下記の表2に示す割合で予備混合した後、二軸押出機（株式会社日本製鋼所製「TEX44C」）に供給してシリンダー温度250℃の条件下に熔融混練して押し出し、冷却、切断してペレットを製造した。

(2) 上記(1)で得られたペレットの比重を上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(3) また、上記(1)で得られたペレットを用いて上記した方法で試験片を作製し、その室温（23℃）および-20℃における耐衝撃性、引張降伏強度、曲げ弾性率および引張降伏伸びを上記した方法で測定したところ下記の表2に示すとおりであった。

【0085】《比較例1》

(1) 上記したポリエステル系樹脂（I）（PBT）の比重を上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(2) また、該ポリエステル系樹脂（I）（PBT）を単独で用いて、上記した方法で試験片を作製し、その室温（23℃）および-20℃における耐衝撃性、引張降伏強度、曲げ弾性率および引張降伏伸びを上記した方法で測定したところ下記の表2に示すとおりであった。

【0086】《比較例2～3》

(1) 上記したポリエステル系樹脂（I）（PBT）および下記の表2に示すオレフィン系重合体（II）の2者のみを下記の表2に示す割合で予備混合した後、二軸押出機（株式会社日本製鋼所製「TEX44C」）に供給してシリンダー温度250℃の条件下に熔融混練して押し出し、冷却、切断してペレットを製造した。

(2) 上記(1)で得られたペレットの比重を上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(3) また、上記(1)で得られたペレットを用いて上記した方法で試験片を作製し、その室温（23℃）お

よび-20℃における耐衝撃性、引張降伏強度、曲げ弾性率および引張降伏伸びを上記した方法で測定したところ下記の表2に示すとおりであった。

# 【0087】《比較例4》

(1) 上記したポリエステル系樹脂(I)(PBT)およびポリエステル系共重合体(III)(参考例1で製造したPBT/水添SBIS)の2者のみを下記の表2に示す割合で予備混合した後、二軸押出機(株式会社日本製鋼所製「TEX44C」)に供給してシリンダー温度250℃の条件下に熔融混練して押し出し、冷却、切断してペレットを製造した。

\*

(2) 上記(1)で得られたペレットの比重を上記した方法で測定したところ、下記の表2に示すとおりであった。

(3) また、上記(1)で得られたペレットを用いて上記した方法で試験片を作製し、その室温(23℃)および-20℃における耐衝撃性、引張降伏強度、曲げ弾性率および引張降伏伸びを上記した方法で測定したところ下記の表2に示すとおりであった。

# 【0088】

## 【表1】

例	ポリエステル系樹脂組成物の組成				比重	成形品(試験片)の物性			
	PES系樹脂(I) <sup>1)</sup> (重量部)	オレフィン系重合体(II) 種類(重量部)	PES系共重合体(III) <sup>2)</sup> (重量部)			耐衝撃性 <sup>3)</sup> (kgcm/cm) 23℃	引張降伏強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張降伏伸び (%)	曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )
実施例1	100	II-1 15	5		1.24	85	420	16	21000
実施例2	100	II-1 15	3		1.24	49	420	16	21000
実施例3	100	II-1 10	2		1.27	25	450	16	23000
実施例4	100	II-2 15	5		1.23	87	380	17	18000
実施例5	100	II-2 15	3		1.24	48	380	17	18000
実施例6	100	II-2 10	2		1.27	28	410	17	19500
実施例7	100	II-3 15	5		1.23	83	380	17	18000
実施例8	100	II-3 15	3		1.24	46	380	17	18000
実施例9	100	II-3 10	2		1.27	26	410	17	19500

1) ポリエステル系樹脂(I)

2) ポリエステル系共重合体(III)

3) ノッチ付アイゾット強度

# 【0089】

## 【表2】



例	ポリエステル系樹脂組成物の組成				比重	成形品（試験片）の物性			
	PES系樹脂(I) <sup>1)</sup> (重量部)	オレフィン系重合体(II) 種類 (重量部)	PES系共重合体(III) <sup>2)</sup> (重量部)	耐衝撃性 <sup>3)</sup> (kgcm/cm) 23℃ -20℃		引張降伏強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	引張降伏伸び (%)	曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	
実施例10	100	II-4 20	3	1.20	96 74	865	17	17500	
実施例11	100	II-4 15	5	1.23	76 46	390	17	19000	
実施例12	100	II-4 16	3	1.24	64 38	390	17	19000	
実施例13	100	II-4 10	3	1.27	32 27	430	16	21000	
実施例14	100	II-5 20	3	1.20	98 68	360	18	17000	
実施例15	100	II-5 15	5	1.23	85 40	380	17	18000	
実施例16	100	II-5 15	3	1.24	73 35	380	17	18000	
実施例17	100	II-5 10	3	1.27	43 25	415	17	19500	
比較例1	100	— —	—	1.31	9 2	530	13	23000	
比較例2	100	II-1 15	—	1.25	10 6	390	14	19000	
比較例3	100	II-2 15	—	1.24	13 7	370	14	17000	
比較例4	100	— —	3	1.30	4 2	510	14	22000	

1) ポリエステル系樹脂(I)

2) ポリエステル系共重合体(III)

3) ノッチ付アイゾット強度

【0090】上記の表1の結果から、ポリエステル系樹脂(I) (PBT)、オレフィン系重合体(II)およびポリエステル系共重合体(III)の3者を本発明で規定する割合で含有している実施例1～9のポリエステル系樹脂組成物では、その比重がPBTよりも低く、軽量化されていることがわかる。しかも、該実施例1～9のポリエステル系樹脂組成物から得られる成形品（試験片）はその耐衝撃性が極めて優れていること、そして引張降伏伸びが大きくて粘り強く、韌性に優れていることがわかる。また、上記の表2の結果から、ポリエステル系樹脂(I) (PBT)、Mw/Mnが4以下であるオレフィン系重合体(II)、およびポリエステル系共重合体(III)の3者を本発明で規定する割合で含有している実施例10～17のポリエステル系樹脂組成物では、その比重がPBTよりも低く、軽量化されていることがわかる。しかも、該実施例10～17のポリエステル系樹脂組成物から得られる成形品（試験片）は、その室温での耐衝撃性のみならず、低温領域での耐衝撃性においても向上していること、さらに引張降伏伸びが大きくて粘り強く、韌性に優れていることがわかる。

【0091】それに対して、ポリエステル系樹脂(I) (PBT) 単独からなる比較例1の場合は、比重が高く、しかもその耐衝撃性が極めて低く且つ引張降伏伸びが小さくて韌性が低いことがわかる。また、ポリエステル系樹脂(I) (PBT)とオレフィン系重合体(II)

の2者のみからなる比較例2～3のポリエステル系樹脂組成物、およびポリエステル系樹脂(I)とポリエステル系共重合体(III)の2者のみからなる比較例4のポリエステル系樹脂組成物は、いずれもその耐衝撃性が十分ではなく、しかも引張降伏伸びが小さくて韌性が低いことがわかる。

#### 【0092】《実施例18》

(1) 実施例1で得られたポリエステル系樹脂組成物のペレットを用いて、射出成形機（日精樹脂株式会社製；80トン）を使用して、シリンダー温度255℃および金型温度40℃の条件下で、図1に示す形状および寸法を有する工業用ファスナー（パイプクランプ）1を10個作製した。

(2) 上記(1)で作製したパイプクランプ1の左右のパイプ取り付け用の嵌合孔2に、直径10mmの鋼鉄製のパイプ3を手で挿入（嵌合）して取り付けた。10個のパイプクランプ1の各々について、嵌合孔2へのパイプ3の脱着を100回ずつ繰り返して行ったところ、10個のパイプクランプ1のいずれにおいても割れ、欠け、ひびなどの全く生じておらず、不良品がなかった。なお、図1において、(a)は前記パイプクランプ1の全体図、(b)はパイプクランプ1の左右のパイプ取り付け用の嵌合孔2にパイプ3を挿入（嵌合）して取り付ける場合の断面図を示す。

【0093】《比較例5》実施例1で得られたポリエ

ステル系樹脂組成物のペレットを用いる代わりに、ポリエステル系樹脂 (I) のみを用いて、実施例 18 の

(1) と同様にしてパイプクランプ 1 を 10 個作製し、そのパイプクランプ 1 を使用して、実施例 18 の (2) と同様にしてパイプクランプ 1 へのパイプの脱着試験を行った。その結果、100 回の脱着試験後に、4 個のパイプクランプ 1 に割れ、欠けまたはひびが発生していた。

【0094】《比較例 6》実施例 1 で得られたポリエステル系樹脂組成物のペレットを用いる代わりに、比較例 2 で得られたポリエステル系樹脂組成物のペレットを用いて、実施例 18 の (1) と同様にしてパイプクランプ 1 を 10 個作製し、そのパイプクランプ 1 を使用して実施例 18 の (2) と同様にしてパイプクランプ 1 へのパイプの脱着試験を行った。その結果、100 回の脱着試験後に、3 個のパイプクランプ 1 に割れ、欠けまたはひびが発生していた。

#### 【0095】

【発明の効果】本発明のポリエステル系樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂が本来有する優れた耐熱性、耐溶剤性、電気的性質、成形性、強度などの特性を備えると共に、靱性および耐衝撃性に優れているので、それらの特性を活かして、電気／電子部品、機械部品、自動車部品、事務機用部品、日用品、パイプ、シート、フィルム、その他の任意の形状および用途の各種成形品の製造やその他のに有効に用いることができる。特に、本発明のポリエステル系樹脂組成物から得られる成形品は、ポ

リエステル系樹脂が本来有する上記した優れた耐熱性、耐溶剤性、電気的性質、成形性、強度などの特性と相俟って、その優れた靱性および耐衝撃性という特性によって、衝撃、引っ張り、押圧、振り、回転、曲げなどの応力、或いは成形収縮、熱処理による後収縮により発生する応力などが加わっても、割れ、欠け、ひび割れ、破断などが生じず、しかもそのような優れた特性が熱履歴を経た後でも良好に保たれているので、結合要素を有する各種成形品や各種の結合部材用の成形品として特に適している。さらに、本発明のポリエステル系樹脂組成物は軽量性にも優れているので、本発明のポリエステル系樹脂組成物を用いることによって製品の軽量化が達成できる。そして、本発明のポリエステル系樹脂組成物において、オレフィン系重合体 (II) として、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比 ( $M_w/M_n$ ) が 4 以下であるものを用いた場合には、常温 (室温) での耐衝撃性のみならず、低温領域での耐衝撃性にも優れた組成物および成形品が得られる。

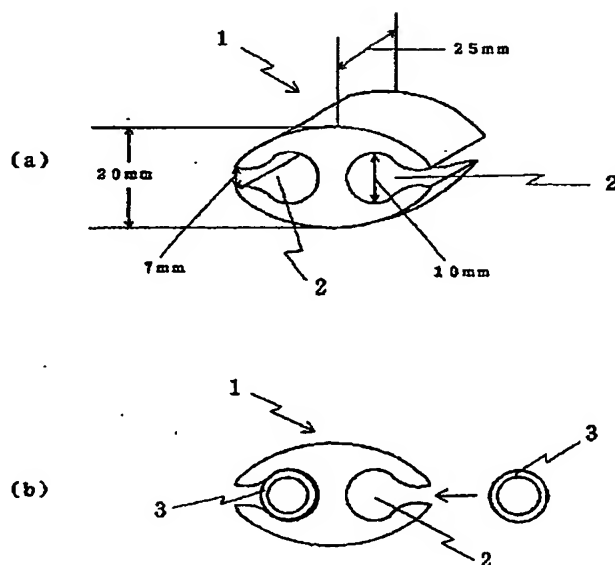
#### 【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 18 および比較例 5～6 で作製したパイプクランプの形状および寸法、並びにそのパイプクランプにパイプを取り付けたときの図を示すものである。

#### 【符号の説明】

- 1 パイプクランプ
- 2 パイプを取り付けるための嵌合孔
- 3 パイプ

【図 1】



フロントページの続き

(72)発明者 石田 正夫  
茨城県つくば市御幸が丘41 株式会社クラ  
レ内